

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) Nº de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

B8
2 763 070

(21) Nº d'enr. gisrement national : 97 05544

(51) Int Cl⁶ : C 07 D 498/10, G 02 C 7/10 // (C 07 D 498/10, 265:00,
209:00)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 06.05.97.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : ESSILOR INTERNATIONAL (CIE
GENERALE D'OPTIQUE) — FR.

(43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.11.98 Bulletin 98/46.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

(72) Inventeur(s) : LOKSHIN VLADIMIR, CHAMONTIN
KARINE, GUGLIELMETTI ROBERT et SAMAT ANDRE.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : CASALONGA ET JOSSE.

(54) NOUVEAUX COMPOSÉS PHOTOCHROMIQUES SPIROOXAZINES, LEUR UTILISATION DANS LE DOMAINE
DE L'OPTIQUE OPHTALMIQUE.

(57) Les nouveaux composés photochromiques selon l'in-
vention du type spiro [indoline-[2, 3']-benzoxazine] com-
prennent au moins un groupement électron-attracteur relié
en position 5' ou 6' à la structure benzoxazine par une chaî-
ne comportant au moins une double liaison éthylénique.
Application à l'optique ophtalmique.

FR 2 763 070 - A1



**NOUVEAUX COMPOSÉS PHOTOCHROMIQUES
SPIROOXAZINES, LEUR UTILISATION DANS LE DOMAINE DE
L'OPTIQUE OPHTALMIQUE**

L'invention a pour objet de nouveaux composés photochromiques du type spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] comportant au moins un groupement électron-attracteur relié en position 5' et/ou 6' à la partie benzoxazinique par un radical divalent de jonction, comportant une double liaison éthylénique ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques conjuguées, et leur utilisation dans le domaine de l'optique ophtalmique, en particulier dans et/ou sur les lentilles ophtalmiques.

Les positions 5', 6' auxquelles il est fait référence ci-dessus sont définies en numérotant selon les règles de la nomenclature internationale les positions des atomes sur l'élément structural de base spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine]. Par convention, on conservera cette même indexation pour les positions des différents atomes de l'élément structural de base des composés de l'invention quels que soient les substituants et noyaux condensés sur cet élément structural de base.

Les positions 5' et 6' sont plus particulièrement représentées dans la formule (I) figurant dans la suite de la description.

Le photochromisme est un phénomène connu depuis de nombreuses années. On dit qu'un composé est photochromique lorsque ce composé, irradié par un faisceau de lumière ultraviolette, change de couleur et revient à sa couleur originelle dès que l'irradiation cesse.

Les applications de ce phénomène sont multiples, mais une des applications connues plus particulièrement intéressante concerne le domaine de l'optique ophtalmique.

De tels composés sont utilisables dans la fabrication de lentilles ou verres pour lunettes en vue de filtrer les radiations lumineuses en fonction de leur intensité.

5 L'incorporation des composés photochromiques dans un matériau organique constituant par exemple une lentille ophtalmique, permet d'obtenir un verre dont le poids est considérablement réduit par rapport aux lentilles classiques en verre minéral qui comportent des halogénures d'argent à titre d'agent photochrome. Leur incorporation dans des matériaux organiques a toujours posé des difficultés 10 techniques.

D'autre part, tout composé à propriété photochromique n'est pas forcément utilisable dans le domaine de l'optique ophtalmique. En effet, le composé photochromique doit répondre à un certain nombre de critères, dont entre autres :

15 - une forte colorabilité qui est la mesure de la capacité pour un composé photochromique de présenter une couleur intense après isomérisation ;

20 - une coloration après absorption de la lumière rendant apte le composé photochromique, seul ou en combinaison avec d'autres composés photochromiques à être utilisés dans des verres ou lentilles ophtalmiques ;

- une absence de coloration ou très faible coloration sous la forme initiale;

25 - une cinétique rapide de coloration et de décoloration;

- un photochromisme se manifestant dans une plage de température la plus large possible, et en particulier de préférence entre 0 et 40°C.

30 Les composés photochromiques organiques connus et utilisés actuellement présentent généralement un photochromisme décroissant lorsque la température augmente, de sorte que le photochromisme est particulièrement marqué à des températures proches de 0°C, alors qu'il est beaucoup plus faible, voire inexistant, à des températures de l'ordre de 40°C qui sont des températures que peuvent atteindre les verres lors notamment d l'exposition au soleil.

35 Un autre problème rencontré pour les composés

photochromiques de l'état de la technique est leur durée de vie. On constate en effet pour certains produits de l'état de la technique, une durée de vie relativement réduite. En effet, après un certain nombre de cycles de coloration et de décoloration, le composé photochromique subit une dégradation chimique et ne présente plus les propriétés photochromes réversibles.

Des composés du type spiro(indoline-quinazolinoxazine) ou spiro(indoline-benzo-thiazolooxazine) ont été décrits dans les brevets US 5 139 707 et US 5 114 621 (R. Guglielmetti, P. Tardieu) délivrés au nom de la société ESSILOR.

Des composés du type spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] photochromiques ont également été synthétisés et décrits dans la demande de brevet EP-0 245 020.

Le document JP-A-03 251 587 décrit des composés photochromiques de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] substituée en 6'.

Le document WO-96/04590 décrit des composés photochromiques de structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] ayant un groupement cyano ou phénylsulfonyle en position 6'.

Les composés du document WO-96/04590 présentent une forte colorabilité, sous leur forme ouverte, dans le domaine du visible. Leurs colorations sont bleu-vert. Ils présentent, sous leur forme colorée, des longueurs d'onde au maximum d'absorption allant jusqu'à 659 nm. En outre, sous leur forme fermée, les composés photochromiques de ce document présentent un déplacement de leurs bandes d'absorption dans la région des rayonnements UV/visibles.

La présente invention a pour objet de nouveaux composés photochromiques présentant des caractéristiques améliorées par rapport aux composés de l'art antérieur ci-dessus, et notamment pour certains d'entre eux, des valeurs de longueur d'onde au maximum d'absorption (forme ouverte) plus élevées que pour les composés du document WO 96/04590.

Les composés photochromiques de l'invention présentent également, sous leur forme fermée, un déplacement de leurs bandes d'absorption vers l'UV/visible.

La présente invention a également pour objet de tels composés photochromiques dont le photochromisme se manifeste sur une large plage de température allant de préférence de 0°C à 40°C et plus particulièrement au moins jusqu'à 35°C, avec une excellente 5 cinétique de coloration-décoloration à 35°C.

La présente invention a également pour objet des articles optiques et ophtalmiques, tels que des verres ou des lentilles, incorporant ces nouveaux composés photochromiques ou revêtus avec des compositions de revêtement comportant ces nouveaux composés 10 photochromiques.

L'invention a encore pour objet des compositions destinées à être utilisées pour le revêtement d'articles d'optique ou ophtalmiques, en particulier des lentilles ophtalmiques, ou leur incorporation dans ces articles.

15 D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Les composés photochromiques conformes à l'invention sont des composés comprenant une structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] caractérisés en ce qu'ils comportent au moins un, de 20 préférence deux, groupements électron-attracteurs reliés en position 5' ou 6' à la structure spiro[indoline-[2,3']benzoxazine] par un radical divalent de jonction comprenant une double liaison éthylénique ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques conjuguées, de préférence 1 à 25 4 doubles liaisons éthyléniques et mieux une ou deux doubles liaisons éthyléniques.

Un groupement électron-attracteur est un groupement attirant la densité électronique. Le groupement en question peut être de type inducteur-attracteur ou mésomère-attracteur.

La présence de groupement(s) électron-attracteur(s) relié(s) 30 en position 5' et/ou 6' par le radical divalent de jonction tel que défini précédemment, entraîne un déplacement bathochrome du λ_{\max} (longueur d'onde au maximum d'absorption de la forme ouverte du composé photochromique), c'est-à-dire un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. La couleur résultante du composé 35 photochromique sous sa forme ouverte sera donc déplacée vers le vert,

couleur souhaitée pour une application ophtalmique.

Globalement, le déplacement bathochrome sera d'autant plus important que l'effet attracteur s'exerçant via le radical divalent de jonction, sur le fragment benzoxazinique, sera élevé.

En particulier, lorsque deux groupements électro-attracteurs sont fixés en bout de chaîne du radical divalent de jonction, on maximise l'effet attracteur exercé sur le fragment oxazinique.

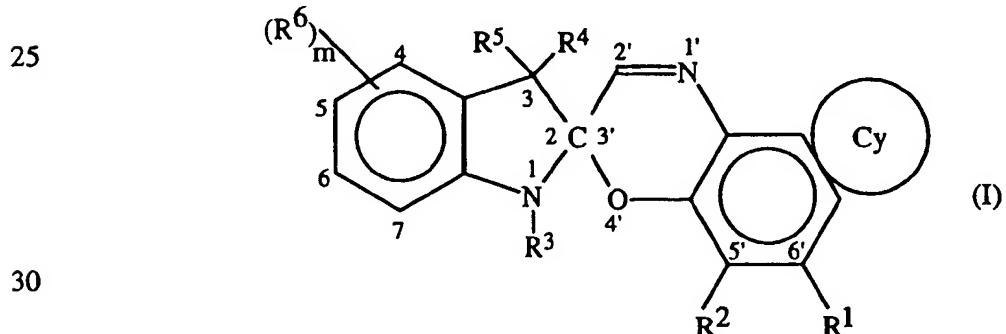
D'une manière générale, tout groupement électron-attracteur fixé en bout de chaîne du radical de jonction entraînera l'effet bathochrome souhaité. Mais il est préférable de choisir des groupements électron-attracteurs puissants.

On se réfèrera avantageusement aux tables des ouvrages classiques établissant le classement de différents substituants selon leur caractère électron-attracteur.

A titre d'exemple, on peut se référer à la classification établie par l'échelle de Hammett (p. 145-147 - The Chemist's companion, A.J. GORDON, R.A. FORD; John WILEY & SONS, 1972).

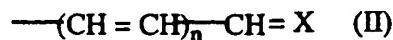
On choisira préférentiellement des groupements électro-attracteurs présentant une valeur de σ para supérieure ou égale à 0,2, et mieux encore, supérieure ou égale à 0,3, par référence à l'échelle de Hammett.

Les composés photochromiques préférés conformes à l'invention peuvent être représentés par la formule générale :



dans laquelle :

a) l'un des radicaux R^1 et R^2 est un radical de formule :



dans laquelle n est un entier de 0 à 3 inclus, de préférence ..

égal à 0 ou 1, X est un radical C_{Rb}^{Rb} où R^a et R^b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle, alkylaryle, arylalkyle, hétéroaryle ou un groupement électron-attracteur, l'un au moins de R^a ou R^b, de préférence les deux, étant un groupement électron-attracteur, l'autre des radicaux R¹ ou R² est choisi parmi les substituants que peut représenter R⁶, défini ci-dessous, et préférentiellement parmi l'atome d'hydrogène, les groupements alkyles, aryles, alkylaryles ou arylalkyles ;

b) R³ est

(i) un groupe alkyle en C₁ à C₁₆, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, halogène, aryle, alcoxy, acyloxy, acryloxy, méthacryloxy ou vinyle,

(ii) un groupe vinyle, allyle, phényle, arylalkyle, phényle mono ou disubstitué par des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₆ ou un ou plusieurs atome(s) d'halogène,

(iii) un groupe alicyclique éventuellement substitué,

(iv) un groupe hydrocarbure aliphatique comportant dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;

c) R⁴ et R⁵ sont, indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C₁-C₈, phényle, phényle mono- ou disubstitué par des groupes C₁-C₄ alkyle et/ou C₁-C₅ alcoxy, ou sont combinés pour former une chaîne cyclique de 6 à 8 atomes de carbone ;

d) R⁶ représente

(i) un atome d'hydrogène, une fonction amine NR⁷R⁸ où R⁷ et R⁸ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, phényle, phényle substitué ou R⁷ et R⁸ se combinent pour former un cycloalkyle, éventuellement substitué et contenant un ou plusieurs hétéroatomes,

(ii) un groupe R⁹, OR⁹, SR⁹, COR⁹ ou COOR⁹ dans lequel R⁹ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, aryle ou hétéroaryle,

(iii) un atome d'halogène, un groupe monohaloalkyle en C_1-C_4 ou un groupe polyhalkyle en C_1-C_4 ;

(iv) $-NO_2$, $-CN$, ou $-SCN$;

5 (v) des groupements polymérisables acrylique, méthacrylique, vinylique ou allylique;

et m est un entier de 1 à 4;

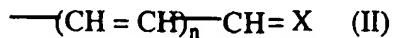
e) Cy est un cycle hydrocarboné aromatique ou un hétérocycle aromatique ayant 4 à 7 chaînons et de préférence 5 ou 6 chaînons, l'hétérocycle comportant un ou plusieurs hétéroatomes intracycliques choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, ces cycles et hétérocycles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupements alkyle, aryle, $(CH_2)_x OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-COR^{10}$ ou $COOR^{10}$, dans lesquels R^{10} désigne un atome d'hydrogène, un groupement aryle et x est un entier de 0 à 10 ; un groupement amino de formule $NR^{11}R^{12}$ dans lequel R^{11} et R^{12} désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R^{11} et R^{12} pouvant former avec l'atome d'azote un hétérocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir au plus un ou plusieurs hétéroatomes intracycliques choisis parmi N, S et O, 10 un groupement NO_2 , $-CN$, $-SCN$; SO_3R^{13} où R^{13} désigne l'hydrogène ou un métal alcalin; SO_2R^{14} où R^{14} est un groupement phényle ou tolyle, ou un groupement polymérisable acrylique, méthacrylique, vinylique ou allylique, ou bien Cy est condensé avec un noyau 15 aromatique ou cycloalkyle.

20 25 Dans la formule précitée, un groupement alkyle désigne de préférence un groupement ayant 1 à 6 atomes de carbone, un groupement cycloalkyle désigne de préférence un groupement ayant 3 à 7 atomes de carbone, le groupement aryle désigne de préférence un groupement phényle, halogène désigne de préférence chlore, brome, 20 fluor, le groupement polyhaloalkyle désigne de préférence le groupement CF_3 .

30 Parmi les groupes alkyle recommandés, on peut citer les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle et n-butyle.

35 Parmi les groupes arylalkyle recommandés on peut citer le groupe benzyle.

Préférentiellement, un des radicaux R^1 ou R^2 est un atome d'hydrogène et l'autre est un radical de formule :



5

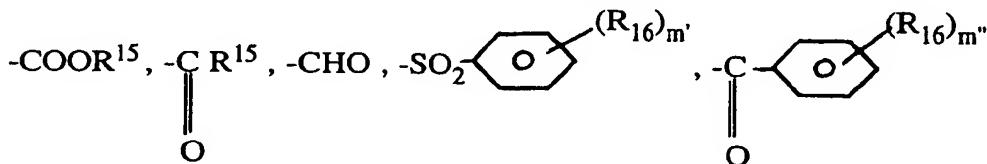
10 dans laquelle X est un radical $\text{C}_{\text{R}^b}^{\text{R}^a}$, n est un entier de 0 à 3, de préférence égal à 0 ou 1, et au moins l'un des groupes R^a ou R^b est un groupement électron-attracteur et l'autre est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle.

15 De préférence, R^a et R^b sont tous les deux des groupements électron-attracteurs, et en particulier, R^a et R^b sont tous les deux des groupements cyano.

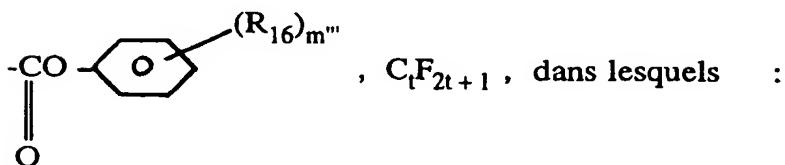
20 De préférence, lorsque l'un seulement de R^a ou R^b est un groupement électron-attracteur, l'autre est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, de préférence un radical alkyle en C_1 - C_5 tel que méthyle, éthyle, propyle et n-butyle.

25 Parmi les groupements électron-attracteurs convenant pour la présente invention, on peut citer les groupements :

20 $-\text{NO}_2$, ammonium quaternaire, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{R}^{15}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{15}$,



25



30

R_{15} est choisi parmi la liste des substituants que peut représenter R^3 sous (i), (iii) et (iv),

R^{16} est choisi parmi la liste de substituants que peut représenter R^6 sous (i), (ii), (iii) et (iv),

35 m' , m'' et m''' peuvent prendre indépendamment les uns des autres, des valeurs entières de 1 à 5 (inclus), et

t est un entier de 1 à 6 inclus.

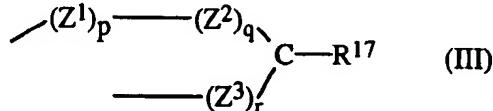
R³, R⁴ et R⁵ représentent de préférence l'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅ et plus particulièrement un radical méthyle.

5 Celui de R¹ ou R² qui n'est pas un radical de formule (II) est de préférence un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅, et en particulier un méthyle.

10 Les cycles hydrocarbonés aromatiques préférés représentés par Cy sont des cycles à 5 ou 6 chaînons, en particulier à 6 chaînons, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupements alkyles, de préférence en C₁-C₅.

L'hétérocycle aromatique Cy est représenté plus particulièrement par la formule (III) :

15



dans laquelle :

20 Z¹, Z² et Z³ désignent indépendamment les uns des autres, un groupe CR¹⁸ dans lequel R¹⁸ représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆ ou un groupe phényle, l'atome de carbone étant relié à l'un des atomes voisins par une double liaison ; un atome d'azote relié à l'un des atomes voisins par une double liaison ; un atome d'oxygène ou de soufre ; p, q et r étant des entiers égaux à 0 ou 1 ;

25 R¹⁷ désigne l'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, un groupe phényle, ou R¹⁷ et Z² ou R¹⁷ et Z³ peuvent former conjointement un cycle à 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non, de préférence benzénique, ou un noyau naphtalène, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements (R¹⁹)_s, R¹⁹ ayant la signification de l'un quelconque des groupements R⁴, R⁵, tel que défini ci-dessus et s ayant une valeur entière de 1 à 4 lorsqu'on a un cycle benzénique ou de 1 à 6 lorsqu'on a un cycle naphtalénique ; Z¹, Z², Z³ et CR¹⁷ étant choisis de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle condensé.

35 Les noyaux hétérocycliques particulièrement préférés sont choisis parmi les groupements de formule (III) dans laquelle p est égal

à zéro, Z^2 désigne O, S ou N et Z^3 désigne CR^{17} où Z^2 désigne CR^{18} et Z^3 désigne O, S ou N, R^{17} et R^{18} ayant les significations indiquées ci-dessus, Z^2 désignant de préférence O ou S.

5 D'autres composés préférés sont ceux pour lesquels $p + q + r = 3$, et au moins l'un des groupements Z^1 , Z^2 ou Z^3 désigne N.

10 Parmi les cycles aromatiques que peut représenter Cy, on peut citer le benzène, les hydroxybenzènes, les alcoxybenzènes tels que le méthoxybenzène et les halogénobenzènes tels que le bromobenzène. Parmi les hétérocycles aromatiques que peut représenter Cy, on peut citer le thiophène, le benzothiophène, le naphtothiophène, le furane, le pyranne, l'isobenzofurane, le pyrrole, l'imidazole, le pyrazole, l'isothiazole, l'isoxazole, la pyridine, la pyrazine, la pyrimidine, la pyridazine, l'isoindole, l'indole, l'indazole, 15 l'isoquinoléine, la quinoléine, la phtalazine, la quinoxaline, la quinazoline, la cinnaline, ces cycles pouvant éventuellement comporter un ou plusieurs substituants.

20 Les noyaux hétérocycliques Cy plus particulièrement préférés sont choisis parmi les noyaux pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, furane, éventuellement condensés avec un noyau aromatique pour former un cycle benzofurane, thiazole éventuellement substitué.

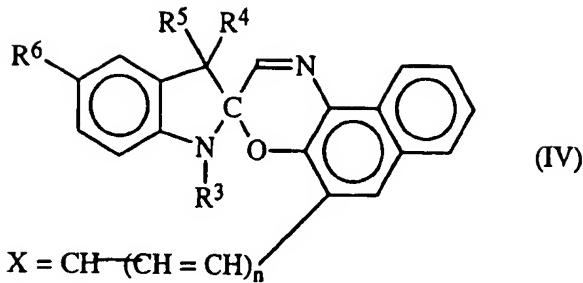
25 Le radical R^6 est de préférence un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_5 , par exemple un radical méthyle, éthyle ou propyle, un radical alcoxy en C_1-C_5 , de préférence un radical méthoxy ou éthoxy.

De préférence, Cy est un cycle aromatique à 6 chaînons et tout particulièrement un cycle benzénique.

30 De préférence encore R^2 représente le radical de formule (II), c'est-à-dire que le radical de formule (II) se trouve de préférence en position 5'.

Des composés photochromiques recommandés selon l'invention répondent à la formule :

5



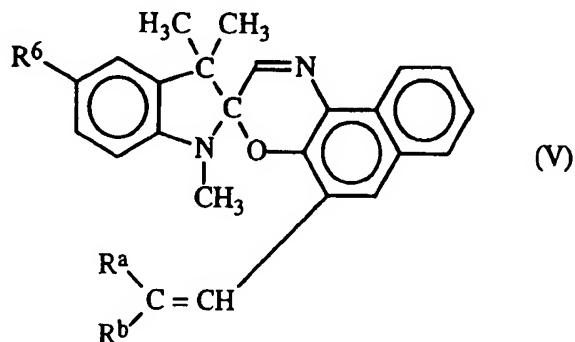
10

dans laquelle R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et X sont définis comme précédemment et n est égal à 0 ou 1.

Parmi les composés photochromiques particulièrement recommandés selon l'invention, on peut citer les composés de formule :

15

20

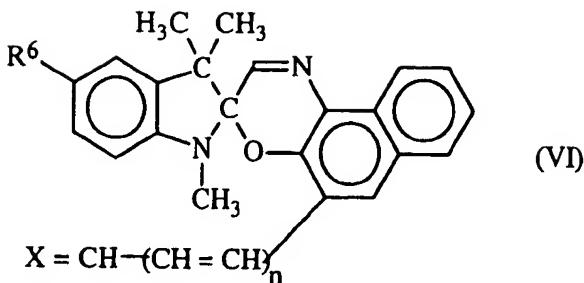


dans laquelle

- $R^6 = H$, $R^a = CO_2Me$, $R^b = H$;
- $R^6 = H$, $R^a = CN$, $R^b = H$;
- $R^6 = H$, $R^a = CN$, $R^b = p$ -tolyle ;
- $R^6 = H$, $R^a = CN$, $R^b = C_6F_5$;
- $R^6 = OCH_3$, $R^a = CN$, $R^b = C_6F_5$;
- $R^6 = H$, $R^a = CO_2C_2H_5$, $R^b = CN$;
- $R^6 = OCH_3$, $R^a = COOC_2H_5$, $R^b = CN$;
- $R^6 = H$, $R^a = CN$, $R^b = CN$;
- $R^6 = OCH_3$, $R^a = CN$, $R^b = CN$;
- $R^6 = OCH_3$, $R^a = CN$, $R^b = H$;

et les composés de formule :

5



10

dans laquelle

- $R^6 = H, X = 0, n = 0$;
- $R^6 = OCH_3, X = 0, n = 0$;
- $R^6 = H, X = 0, n = 1$;
- $R^6 = H, X = C(COOC_2H_5)(CN), n = 1$.

15

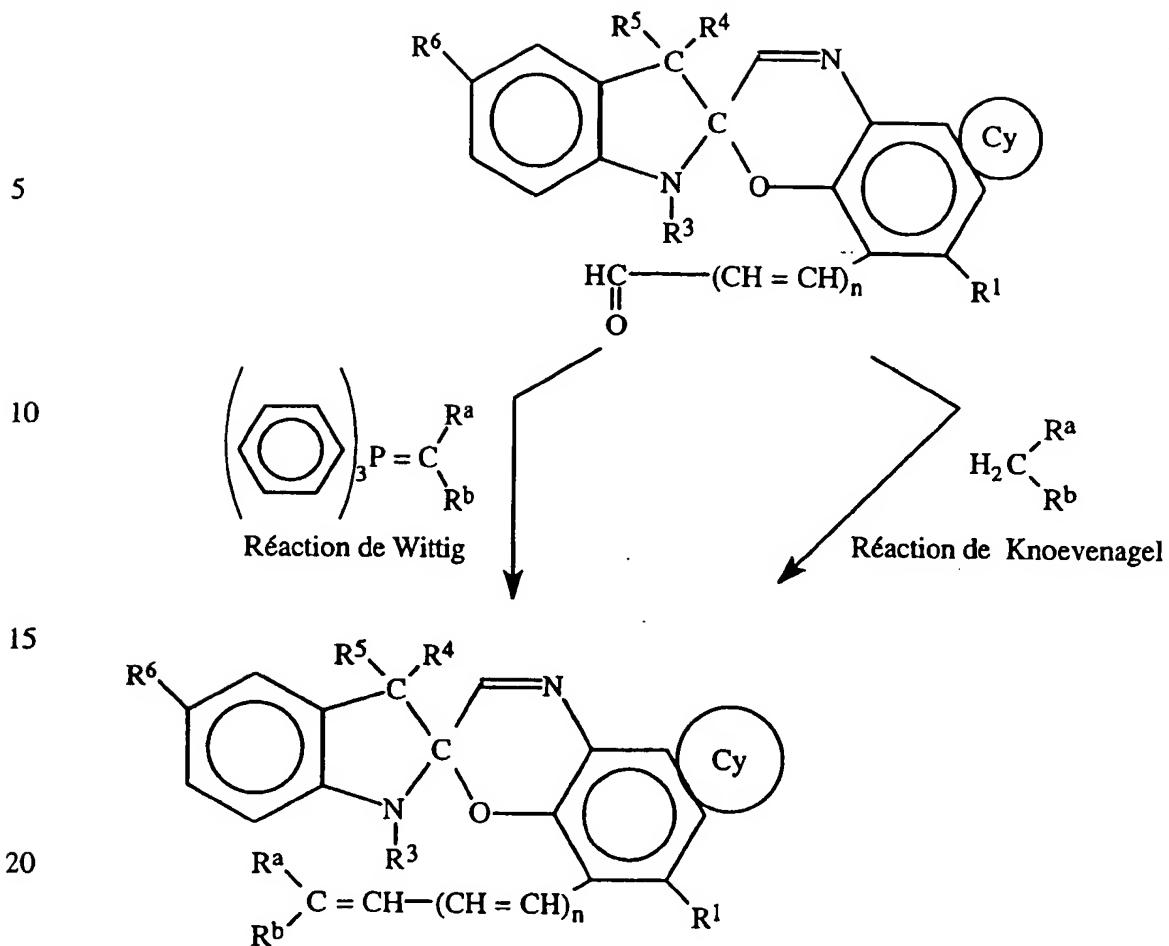
Les composés photochromiques selon la présente invention peuvent être synthétisés selon des voies de synthèse connues en elles-mêmes à partir des composés correspondants comportant un substituant $\text{---}(\text{CH}=\text{CH}_2)_n\text{---}^{\text{O}}\text{---CH}$ dans laquelle n est un entier de 0 à 3, de préférence égal à 0 ou 1, en position 5' ou 6' à la place du groupement de formule (II), par réaction de WITTIG avec des sels de phosphonium ou les phosphoranes appropriés ou par réaction de Knoevenagel.

20

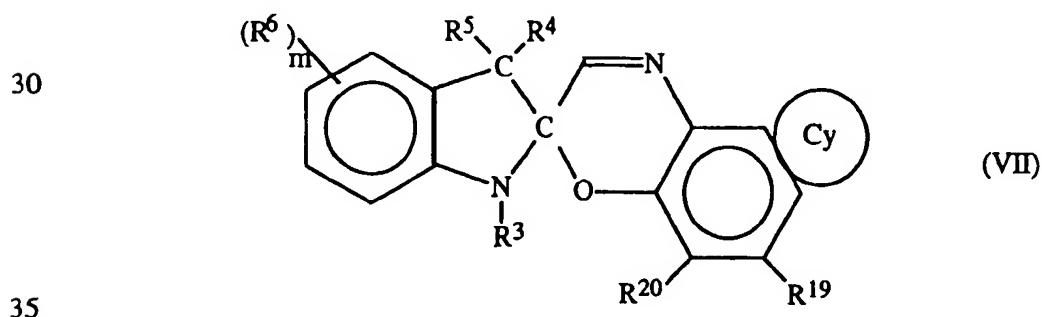
de formule (II), par réaction de WITTIG avec des sels de phosphonium ou les phosphoranes appropriés ou par réaction de Knoevenagel.

25

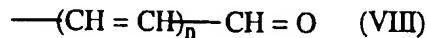
On a schématiquement représenté ci-après les voies de synthèse pour des composés photochromiques selon l'invention substitués en 5' par un groupement de formule (II) :



La présente invention concerne donc également, à titre de produits nouveaux, utiles pour la synthèse des composés photochromiques selon l'invention, les composés de formule :



dans laquelle l'un des radicaux R^{19} ou R^{20} est un radical de formule :



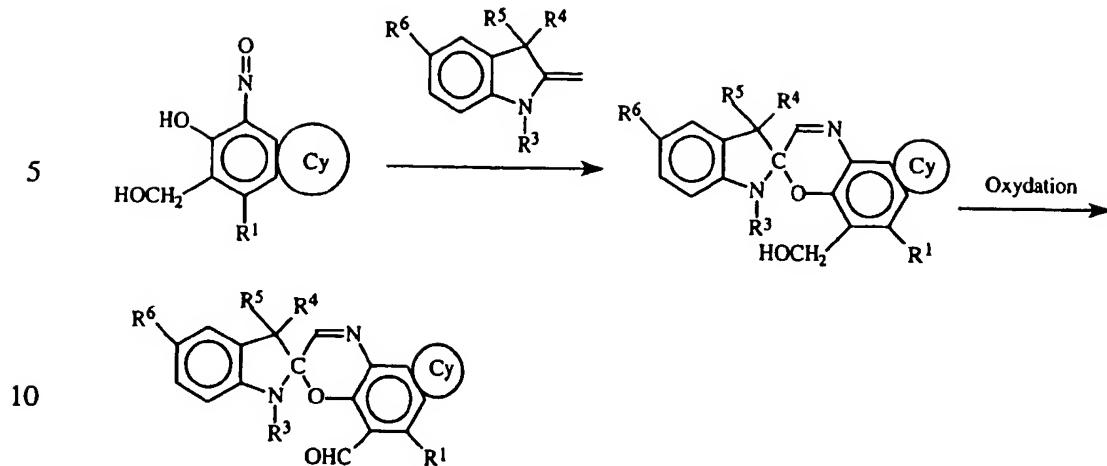
5

dans laquelle n est un entier de 0 à 3 inclus, m un entier de 1 à 4 inclus, de préférence égal à 0 ou 1, l'autre des radicaux R^{19} ou R^{20} est un groupe tel que défini pour R^1 ou R^2 à l'exception d'un groupe de formule (II), et R^3 , R^4 , R^5 et R^6 et Cy sont tels que définis précédemment.

10 Les composés de formule (VII) préférés sont ceux substitués en position 5' et pour lesquels R^1 , R^2 , R^3 , R^5 , R^6 et Cy ont les significations préférées indiquées précédemment.

15 Les composés de formule (VII) peuvent être synthétisés de manière connue par condensation d'un 3 ou 4-hydroxyméthyl-1-nitroso-2-naphtol avec la 2-méthylène indoline correspondante comme décrit dans le document US-A-5,166,345 ou l'indoléninium correspondant en présence de triéthylamine, puis par oxydation du composé obtenu par exemple par le réactif de Dess-Martin pour 20 obtenir les aldéhydes correspondants. La préparation du réactif de Dess-Martin est décrite dans J. Org Chem. 1983, 48, 4155.

Cette synthèse peut être schématisée de la façon suivante (on a schématisé le cas où $n=0$ et $m=1$).



où R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 et Cy ont la même signification que précédemment.

15 Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques photochromiques.

20 Les composés conformes à l'invention peuvent être introduits dans une composition destinée à être appliquée sur ou être introduite dans un matériau polymère organique transparent pour obtenir un article transparent photochromique. Ils peuvent également être introduits dans des compositions solides telles que films plastique, 25 plaques et lentilles pour réaliser des matériaux utilisables, notamment comme lentilles ophtalmiques, lunettes de soleil, viseurs, optique de caméra et filtres.

30 Les compositions liquides qui constituent un objet de l'invention sont essentiellement caractérisées par le fait qu'elles contiennent sous forme dissoute ou dispersée les composés conformes à l'invention dans un milieu à base de solvants appropriés pour être appliqués ou introduits dans un matériau polymère transparent.

Des solvants plus particulièrement utilisables sont des solvants organiques choisis parmi le benzène, le toluène, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la méthyléthylcétone, l'acétone, l'alcool éthylique, l'alcool méthylique, l'acétonitrile, le 35 tétrahydrofurane, le dioxane, l'éther méthylique d'éthylèneglycol, le

diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le méthylcellosolve, la morpholine, et l'éthylène glycol.

Lorsque les composés conformes à l'invention sont dispersés, le milieu peut également contenir de l'eau.

5 Selon une autre forme de réalisation, les composés conformes à l'invention peuvent être introduits et de préférence dissous dans des solutions incolores ou transparentes préparées à partir de polymères, de copolymères ou de mélanges de polymères transparents dans un solvant organique approprié.

10 Les exemples de telles solutions sont entre autres des solutions de nitrocellulose dans l'acétonitrile, de polyvinylacétate dans l'acétone, de chlorure de polyvinyle dans la méthyléthylcétone, de polyméthyl-méthacrylate dans l'acétone, d'acétate de cellulose dans le diméthyl-formamide, de polyvinylpyrrolidone dans de l'acétonitrile, de 15 polystyrène dans le benzène; d'éthylcellulose dans du chlorure de méthylène.

20 Ces compositions peuvent être appliquées sur des supports transparents tels qu'en tèrèphtalate de polyéthylèneglycol, de papier borylé, de triacétate de cellulose et séchées pour obtenir un matériau photochromique qui peut se colorer en présence d'une radiation ultraviolette, et qui retourne à l'état non coloré et transparent en l'absence de la source de radiation.

25 Les composés photochromiques de la présente invention ou les compositions les contenant définies ci-dessus peuvent être appliqués ou incorporés dans un matériau organique polymérisé transparent solide approprié pour des éléments ophtalmiques tels que des lentilles ophtalmiques ou des matériaux utiles pour être utilisés dans des lunettes de soleil, des viseurs, des optiques de caméras et des filtres.

30 A titre de matériaux solides transparents qui peuvent être utilisés pour réaliser des lentilles ophtalmiques conformes à l'invention, on peut citer les polymères de polyol(allylcarbonate), des polyacrylates, des poly(alkylacrylate) tels que des polyméthylméthacrylates, l'acétate de cellulose, le triacétate de cellulose, le propionate acétate de cellulose, le butyrate acétate de 35

cellulose, le poly(vinylacétate), le poly(vinylalcool), les polyuréthanes, les polycarbonates, les polyéthylènetérèphtalates, les polystyrènes, les (polystyrène-méthyl-méthacrylate), les copolymères de styrène et d'acrylonitrile, les polyvinylbutyrates.

5 Les copolymères transparents ou des mélanges de polymères transparents sont également appropriés pour réaliser de tels matériaux.

On peut citer à ce sujet les matériaux préparés à partir de polycarbonates tels que le poly(4,4'-dioxydiphénol-2,2 propane), le polyméthylméthacrylate, les polyol(allylcarbonate) tels qu'en 10 particulier le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et ses copolymères tels que par exemple avec l'acétate de vinyle. On peut citer en particulier les copolymères de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) et d'acétate de vinyle (80-90/10-20) et encore le copolymère de diéthylèneglycol bis(allylcarbonate) avec l'acétate de vinyle, l'acétate 15 de cellulose et le propionate de cellulose, le butyrate de cellulose (80-85/15-20).

Les polyols(allylcarbonate) sont préparés en utilisant des allyl carbonates de polyols liquides aliphatiques ou aromatiques, linéaires ou ramifiés tels que les glycols aliphatiques de bis- 20 allylcarbonate ou les alkylène bis(allylcarbonate). Parmi les polyols(allylcarbonate) qui peuvent être utilisés pour préparer les matériaux transparents solides utilisables conformément à l'invention, on peut citer l'éthylèneglycol bis(allylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(2-méthallylcarbonate), le diéthylèneglycol bis(allylcarbonate), 25 l'éthylèneglycol bis(2-chloro-allylcarbonate), le triéthylèneglycol bis(allylcarbonate), le 1,3-propanediol bis(allylcarbonate), le propylèneglycol bis(2-éthylallyl-carbonate), le 1,3-butanediol bis(allylcarbonate), le 1,4-butanediol bis(2-bromoallylcarbonate), le dipropylèneglycol bis(allylcarbonate), le triméthylèneglycol bis(2- 30 éthylallylcarbonate), le pentaméthylène glycol bis(allylcarbonate), l'isopropylène bisphénol bis(allyl carbonate). Le produit le plus important est constitué par le diéthylène glycol bis(allylcarbonate) encore connu sous la dénomination CR39.

La quantité de composés photochromiques à utiliser 35 conformément à l'invention, soit dans la composition, soit au moment

de son introduction dans le support solide, n'est pas critique et dépend généralement de l'intensité de la couleur que la composition peut conférer au matériau après exposition aux radiations. D'une manière générale, plus on ajoute de composés photochromiques, plus la coloration sous irradiation sera importante.

Conformément à l'invention, on utilise une quantité suffisante pour conférer au matériau traité la propriété de changer de couleur au moment de l'exposition à la radiation. Cette quantité de composés photochromiques est généralement comprise entre 0,01 et 20% en poids et de préférence entre 0,05 et 10% en poids par rapport au poids total du matériau optique ou de la composition.

Les composés photochromiques conformes à l'invention peuvent également être introduits dans un support temporaire (tel qu'un vernis formant un revêtement sur un substrat) de transfert et être transférés ensuite thermiquement dans le substrat comme décrit en particulier dans le brevet US-4.286.957 ou US-4.880.667.

La présente invention englobe donc également les vernis de transfert incluant un ou plusieurs composés photochromiques selon l'invention.

Ces composés peuvent être utilisés avec d'autres composés photochromiques, tels que des composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes telles que jaune ou rouge, connus dans l'état de la technique. C'est ainsi qu'on peut utiliser des chromènes bien connus dans l'état de la technique.

Une fois appliqués sur des matériaux ophtalmiques ou introduits dans de tels matériaux, on constate après exposition aux irradiations UV, l'apparition d'une coloration et le retour à la couleur ou à la transparence originelle lorsqu'on interrompt l'exposition aux radiations UV.

Les composés conformes à l'invention présentent l'intérêt de permettre ce changement de coloration un grand nombre de fois et ceci à des températures très variables comprises entre 0 et 40°C, en particulier de la température ambiante à 35°C. Les composés selon l'invention présentent, dans leur forme fermée, une absorption déplacée vers les longueurs d'onde plus élevées.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXAMPLE 1

5 5'-Formyl-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine]:

10 A 0,42 g (1 mmol) de réactif de Dess-Martin préparé selon la méthode publiée dans J. Org Chem., 1983, 48, 4155, en solution dans 60 ml de dichlorométhane anhydre, on ajoute une solution de 0,36 g (1 mmol) de 5'-hydroxyméthyl-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine] dans 30 ml de dichlorométhane. Le mélange est ensuite agité 1 heure à température ambiante. On ajoute ensuite 100 ml d'éther éthylique. La solution est alors filtrée puis évaporée. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant CH₂Cl₂).

15 Rdt = 67 %

Pf = 176°C

EXAMPLE 2

20 5'-Formyl-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine]

25 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 1 à partir de 0,42 g (1 mmol) de réactif de Dess-Martin et 0,39 g (1 mmol) de 5'-hydroxyméthyl-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine].

30 Rdt = 72 %

Pf = 171°C

EXAMPLE 3

35 5'-(2-Méthoxycarbonylvinyl)-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine]

0,34 g (1 mmol) de carbométhoxyméthylène triphénylphosphorane et 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1 sont portés à reflux dans 20 ml de dichlorométhane pendant 18 heures. On évapore le solvant. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant Pentane/ Acétate d'éthyle 80/20).

On obtient un mélange de composés cis et trans. Le composé cis majoritaire, tel que représenté dans le tableau (I) ci-après, est isolé et étudié.

10 Rdt = 52 %
Pf = 106°C

EXAMPLE 4

15 5'-(2-cyanovinyl)-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*]
[1,4]oxazine]

20 A une solution de 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1 et de 0,34 g (1 mmol) de chlorure de cyanométhyl triphényl phosphonium dans 3 ml de dichlorométhane on ajoute 1 ml d'une solution de soude à 50 %. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure. On ajoute ensuite 10 ml d'eau et on extrait la phase aqueuse avec 2 fois 10 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée, séchée et évaporée. Une purification est effectuée sur colonne de silice (éluant CH₂Cl₂).

25 Le produit obtenu est un mélange cis et trans. Le composé cis majoritaire, tel que représenté dans le tableau (I) ci-après, est isolé et étudié.

30 Rdt = 68 %
Pf = 152°C

EXAMPLE 5

5'-(2-cyanovinyl)-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*][1,4]oxazine]

Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 4 à partir de 0,39 g (1 mmol) du composé de l'exemple 2 et de 0,34 g (1 mmol) de chlorure de cyanométhyl triphénylphosphonium.

5 $R_{dt} = 33\%$
 Pf = 140°C

EXAMPLE 6

10 $5'-(2\text{-formylvinyl})\text{-}1,3,3\text{-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]\text{-}naphto[2,1-}b\text{]} [1,4]\text{oxazine]}$

15 Une solution de 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1 et de 0,30 g (1 mmol) de (triphényl phosphoranylidene) acétaldéhyde dans 10 ml de toluène est portée à reflux pendant 24 heures. Le solvant est ensuite évaporé et le mélange purifié sur colonne de silice (éluant Pentane/ Ether 70/30).

20 $R_{dt} = 23\%$
 Pf = 158°C

EXAMPLE 7

25 $5'-(2\text{-cyano-2-}p\text{-tolylvinyl})\text{-}1,3,3\text{-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]\text{-}naphto[2,1-}b\text{]} [1,4]\text{oxazine]}$

A une solution de 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1, de 0,13 g (1 mmol) de cyanure de 4-méthylbenzyle et de 0,05 g de polyéthylèneglycol 400, dans 15 ml de toluène on ajoute 5 ml d'une solution de soude à 50 %. Le mélange est laissé 2 heures à température ambiante. La phase organique est séparée, lavée par l'eau, séchée et évaporée. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant CH_2Cl_2).

35 $R_{dt} = 25\%$
 Pf = 188°C

EXAMPLE 8

*5'-(2-cyano-2-pentafluorophénylvinyl)-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*] [1,4]oxazine]*

5 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 7 de partir de 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1 et de 0,2 g (1 mmol) de 2,3,4,5,6-pentafluoro phenylacetonitrile.

Rdt = 28 %

10 Pf = 175°C

EXAMPLE 9

*5'-(2-cyano-2-pentafluorophénylvinyl)-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*] [1,4]oxazine]*

15 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 7 à partir de 0,39 g (1 mmol) du composé de l'exemple 2 et de 0,21 g (1 mmol) de 2,3,4,5,6-pentafluoro phenylacetonitrile.

20 Rdt = 18 %

Pf = 219°C

EXAMPLE 10

*5'-(2-cyano-2-éthoxycarbonylvinyl)-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*] [1,4]oxazine]*

30 A une solution de 0,18 g (1,5 mmol) de cyanoacétate d'éthyle, dans un minimum d'éthanol, on ajoute 0,36 g (1 mmol) du produit de l'exemple 1, puis deux gouttes de pipéridine. Le mélange est chauffé à 60°C jusqu'à apparition d'un précipité. Le précipité obtenu est filtré, lavé à l'éthanol et séché.

Rdt = 76 %

Pf = 196°C

EXAMPLE 11

5'-(2-cyano-2-éthoxycarbonylvinyl)-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro
[indoline-2,3'-[3H]-naphto[2,1-*b*] [1,4]oxazine]

5 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 10
à partir de 0,39 g (1 mmol) du composé de l'exemple 2 et de 0,18 g
(1,5 mmol) de cyanoacétate d'éthyle.

Rdt = 58 %

10 Pf = 182°C

EXAMPLE 12

5'-(2,-2-dicyanovinyl)-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto
[2,1-*b*] [1,4]oxazine]

15 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 10
à partir de 0,36 g (1 mmol) du composé de l'exemple 1 et de 0,13 g
(2 mmol) de malononitrile.

20 Rdt = 42 %

Pf = 208°C

EXAMPLE 13

25 5'-(2,-2-dicyanovinyl)-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-
[3H]-naphto [2,1-*b*] [1,4]oxazine]

Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 10
à partir de 0,39 g (1 mmol) du composé de l'exemple 2 et de 0,13 g
(2 mmol) de malononitrile.

30

Rdt = 37 %

Pf = 206°C

EXAMPLE 14

5'-(4-cyano-4-éthoxycarbonylbuta-1,3-dièn-1-yl)-5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-[3H]-naphto [2,1-*b*] [1,4]oxazine]

5 Ce composé est préparé d'après la méthode utilisée pour l'exemple 10 à partir de 0,39 g (1 mmol) du composé de l'exemple 6 et de 0,18 g (1,5 mmol) de cyanoacétate d'éthyle.

Rdt = 51 %

10 Pf = 208°C.

15 Les longueurs d'onde maximale (λ_{max}) des composés des exemples 1 à 14, ont été mesurées à 25°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), en solution dans le toluène (Carlo Eba, qualité ACS, HPLC), à une concentration de $2,5 \times 10^{-5}$ M, à l'aide d'un spectrophotomètre (Beckman DU 7500, UV-visible, détecteur à barette de diodes). Les solutions sont irradiées dans une cuve en quartz rectangulaire de côté 1 cm, au moyen d'une lampe "Xénon ozone-free" (ORIEL XE XBO 150 W) alimentée par un amplificateur ORIEL (68806).

20 Les résultats sont donnés dans le tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

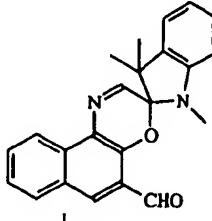
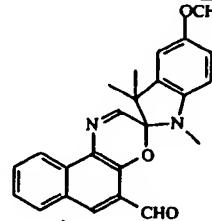
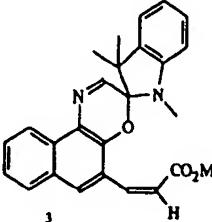
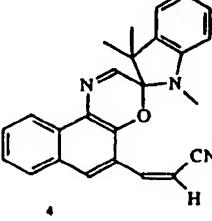
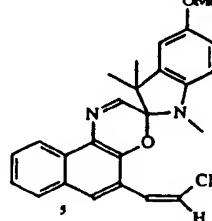
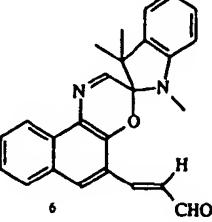
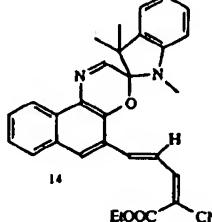
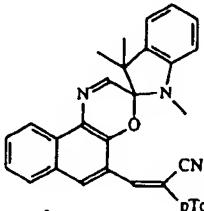
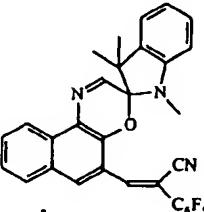
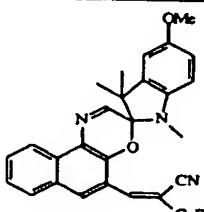
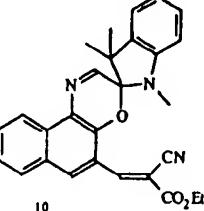
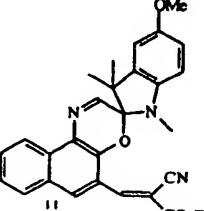
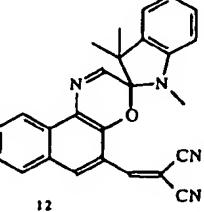
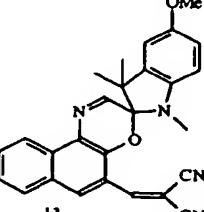
MOLÉCULE	λ_{max} (nm)	MOLÉCULE	λ_{max} (nm)
	631		647
	615		
	627		644
	634		652

TABLEAU I (suite)

MOLÉCULE	λ_{max} (nm)	MOLÉCULE	λ_{max} (nm)
	632		
	643		661
	651		668
	666		683

On mesure les valeurs de A_{eq} (Absorbance à l'état photostationnaire) à 35°C, à une concentration en photochromique de 5×10^{-4} M dans le toluène, des composés photochromiques des exemples 8, 10, 12 et 14 et d'un composé photochromique de référence, le 6'-cyano-1,3,3-triméthyl-spiro[indoline-[2,3']-[3H]-napht-[2,1,b]-[1,4]-oxazine] décrit dans la demande de brevet WO 96/04590.

Les valeurs de A_{eq} sont déterminées dans les mêmes

conditions expérimentales que pour la mesure des λ_{max} , avec une puissance du flux lumineux de la lampe fixé à 115 W/m².

Les résultats sont les suivants :

		A_{eq}
5	Ex 12	0,4
	Ex 10	0,2
	Ex 8	0,1
	Ex 14	0,03
10	Produit de comparaison 6'-cyano	0,03

15 On constate que les composés de l'invention présentent généralement une valeur de A_{eq} (mesurée à 35°C) supérieure à celle du composé de référence de l'art antérieur le plus proche.

20 On a réalisé des disques photochromiques rigides par polymérisation d'une composition comprenant, en parties en poids, 100 parties de méthacrylate de méthyle (MMA), 2 parties de diméthacrylate d'éthylène glycol (DMEG), 0,03 parties d'azo bis-isobutyronitrile (AIBN) et un composé photochromique selon l'invention. La nature et la quantité (en % molaire) du composé photochromique sont indiquées dans le Tableau II ci-dessous.

25 Les compositions sont coulées dans un moule approprié puis chauffées pendant 15 heures à 64°C. La température est alors élevée en 10 minutes jusqu'à 83°C et maintenue à cette valeur pendant 8 heures. Après refroidissement à la température ambiante, on récupère des disques photochromiques rigides ayant les dimensions suivantes :

30 diamètre : 12 mm ;
épaisseur : 0,14 mm.

On a déterminé pour chaque disque à 35°C les

caractéristiques photochromiques suivantes :

- pourcentage de transmission de la forme fermée (T_{FF}) ;
- pourcentage de transmission de la forme ouverte (T_{FO}) ;
- $\Delta T = T_{FF} - T_{FO}$
- 5 - longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) ;
- la coloration sous UV.

Les résultats sont données dans le tableau II.

Les irradiations ont été effectuées à 35°C pendant 15 minutes avec une lampe Xénon 150W, 0,57mW/cm², 25klux (phase de coloration). L'irradiation est alors stoppée. Il se produit une phase de décoloration.

10 On mesure la variation du pourcentage de transmission de chaque disque en fonction du temps pendant les deux phases en se plaçant à la longueur d'onde λ_{max} correspondant à l'absorption 15 maximale du composé photochromique du disque.

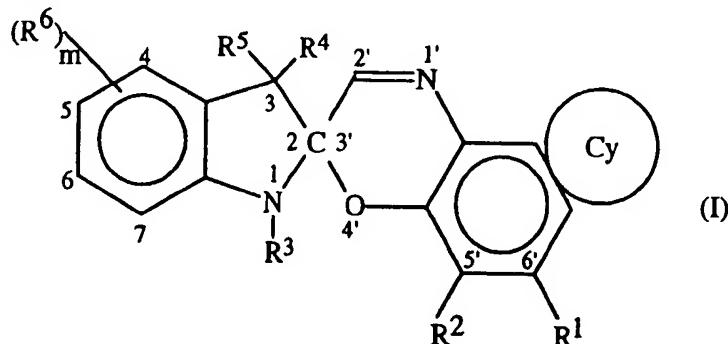
TABLEAU II

Composé photochromique	Concentration en % molaire	% de transmission (λ_{max}) forme fermée	% de transmission (λ_{max}) forme ouverte	λ_{max}	ΔT	Coloration sous UV
Ex. 12	0,057	62	52	440	10	
Ex. 4	0,16	74	32	666	42	Vert-clair
Ex. 8	0,11	85	56	627	29	Bleu
Ex. 7	0,13	71	35	643	36	Vert foncé
Ex. 7	0,13	77,5	30	632	47,5	Vert
Ex. 6	0,16	71	46	634	25	Vert-Jaune
Ex. 14	0,1	83,5	62	652	21,5	Vert
Ex. 2	0,167	86	57	647	29	
Ex. 5	0,15	70	22	647	48	Bleu
Ex. 5	0,15	72,5	42	644	30,5	Vert (bleu)
Ex. 9	0,1	70	37	661	33	Vert (jaune)
Ex. 1	0,1	93	54	645	39	Bleu turquoise
Ex. 10	0,1	81	42	650	39	Vert

REVENDICATIONS

5 1. Composé photochromique comprenant une structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine], caractérisé en ce qu'il comporte au moins un groupement électron-attracteur relié en position 5' ou 6' de la structure spiro[indoline-[2,3']-benzoxazine] par un groupement de jonction divalent comprenant une double liaison éthylénique ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques conjuguées.

10 2. Composé photochromique selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :

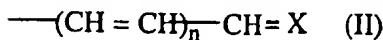


15

dans laquelle :

a) un des radicaux R¹ ou R² est un radical de formule :

20



dans laquelle n est un entier de 0 à 3 inclus, X est un radical

25

$\begin{array}{c} \text{R}^a \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^b \end{array}$ où R^a et R^b représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle, aryle, alkylaryle, aryalkyle, hétéroaryle ou un groupement électron-attracteur, l'un au moins de R^a ou R^b étant un groupement électron-attracteur, l'autre des radicaux R¹ ou R² est choisi parmi les substituants que peut représenter R⁶ défini ci-après ;

30

b) R³ est

(i) un groupe alkyle en C₁ à C₁₆, éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants hydroxy, halogène, aryle, alcoxy, acyloxy, acryloxy, méthacryloxy ou vinyle,

(ii) un groupe vinyle, allyle, phényle, arylalkyle, phényl mono ou disubstitué par des substituants alkyle ou alcoxy en C₁-C₆ ou

un ou plusieurs atome(s) d'halogène,

(iii) un groupe alicyclique éventuellement substitué,

(iv) un groupe hydrocarbure aliphatique comportant dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S ;

5 c) R^4 et R^5 sont, indépendamment l'un de l'autre un groupe alkyle en C_1 - C_8 , phényle, phényle mono- ou disubstitué par des groupes C_1 - C_4 alkyle et/ou C_1 - C_5 alcoxy, ou sont combinés pour former une chaîne cyclique de 6 à 8 atomes de carbone ;

d) R^6 représente

10 (i) un atome d'hydrogène, une fonction amine NR^7R^8 où R^7 et R^8 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, cycloalkyle, phényle, phényle substitué ou R^7 et R^8 se combinent pour former un cycloalkyle, éventuellement substitué et contenant un ou plusieurs hétéroatomes,

15 (ii) un groupe R^9 , OR^9 , SR^9 , COR^9 ou $COOR^9$ dans lequel R^9 représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_6 aryle ou hétéroaryle,

20 (iii) un atome d'halogène, un groupe monohaloalkyle en C_1 - C_4 ou un groupe polyhalkyle en C_1 - C_4 ,

(iv) $-NO_2$, $-CN$, ou $-SCN$,

25 (v) un groupement polymérisable acrylique, méthacrylique, vinylique ou allylique;

et m est un entier de 1 à 4 inclus ;

30 e) Cy est un cycle hydrocarboné aromatique ou un hétérocycle aromatique ayant 4 à 7 chaînons et de préférence 5 ou 6 chaînons, l'hétérocycle comportant un ou plusieurs hétéroatomes intracycliques choisis parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, ces cycles et hétérocycles pouvant être substitués par un ou plusieurs groupements alkyle, aryle, $(CH_2)_x$, OR^{10} , $-SR^{10}$, $-COR^{10}$ ou $COOR^{10}$, dans lesquels R^{10} désigne un atome d'hydrogène, un groupement aryle et x est un entier de 0 à 10 ; un groupement amino de formule $NR^{11}R^{12}$ dans lequel R^{11} et R^{12} désignent indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, un groupement cycloalkyle, un groupement aryle, R^{11} et R^{12} pouvant former avec l'atome d'azote 35 un hétérocycle comportant 4 à 7 chaînons et pouvant contenir au plus

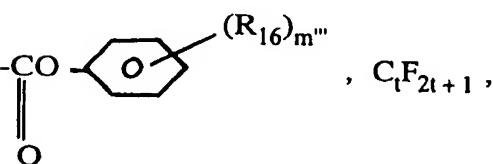
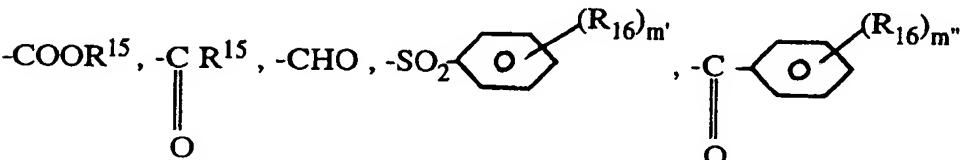
un ou plusieurs hétéroatomes intracycliques choisis parmi N, S et O, un groupement NO_2 , -CN, -SCN, SO_3R^{13} où R^{13} désigne l'hydrogène ou un métal alcalin; SO_2R^{14} où R^{14} est un groupement phényle ou tolyle, ou un groupement polymérisable acrylique, méthacrylique, vinylique ou allylique, ou bien Cy est condensé avec un noyau aromatique ou cycloalkyle.

5 3. Composé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le radical de formule (II) est en position 5' sur le groupement benzoxazine.

10 4. Composé selon l'une quelconque de la revendication 2 ou 3 caractérisé en ce que dans le groupement de formule (II), n est égal à 0 ou 1.

15 5. Composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le groupement électron-attracteur est choisi parmi les groupements :

- NO_2 , ammonium quaternaire, -CN, $-\text{SO}_3\text{R}^{15}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{15}$,



25 dans lesquels :

30 R^{15} est choisi parmi la liste des substituants que peut représenter R^3 sous (i), (iii) et (iv),

R^{16} est choisi parmi la liste de substituants que peut représenter R^6 sous (i), (ii), (iii) et (iv),

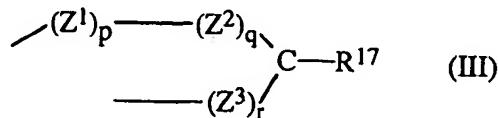
35 m' , m'' et m''' peuvent prendre, indépendamment les uns des autres, des valeurs entières de 1 à 5 (inclus) et t est un entier de 1 à 6 inclus.

6. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 3, caractérisé en ce que, dans le radical de formule (II), R^a et R^b sont tous les deux un groupement électron-attracteur.

7. Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que R^a et R^b sont tous les deux des groupes cyano.

8. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que Cy est un hétérocycle aromatique de formule :

5



dans laquelle :

10 Z^1 , Z^2 et Z^3 désignent indépendamment les uns des autres, un groupe CR^{18} dans lequel R^{18} représente l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 ou un groupe phényle, l'atome de carbone étant relié à l'un des atomes voisins par une double liaison ; un atome d'azote relié à l'un des atomes voisins par une double liaison ; un atome d'oxygène ou de soufre ; p , q et r étant des entiers égaux à 0 ou 1 ;

15 R^{17} désigne l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , un groupe phényle, ou R^{17} et Z^2 ou R^{17} et Z^3 peuvent former conjointement un cycle à 5 ou 6 chaînons aromatiques ou non, de préférence benzénique, ou un noyau naphtalène, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements $(R^{19})_s$, R^{19} ayant la signification de l'un quelconque des groupements R^4 , R^5 , tel que défini ci-dessus et s ayant une valeur entière de 1 à 4 lorsqu'on a un cycle benzénique ou de 1 à 6 lorsqu'on a un cycle naphtalénique ; Z^1 , Z^2 , Z^3 et CR^{17} étant choisis de manière à assurer l'aromaticité de l'hétérocycle condensé.

20

25

9. Composé selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que

- celui des radicaux R^1 ou R^2 autre que le radical de formule (II) est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 ;

30

- R^3 , R^4 et R^5 représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_5 ;

- R^6 est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_5 ou un radical alcoxy en C_1-C_5 ; et

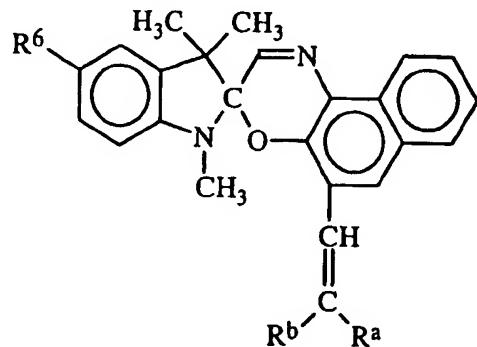
35

- Cy est un cycle hydrocarboné aromatique choisi parmi le benzène, un hydroxybenzène, un alcoxybenzène ou un halogène

benzène.

10. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :

5



10

dans laquelle :

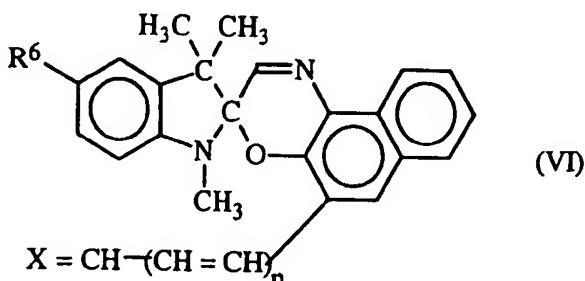
- R⁶ = H, R^a = CO₂Me, R^b = H ;
- 15 - R⁶ = H, R^a = CN, R^b = H ;
- R⁶ = H, R^a = CN, R^b = p-tolyle ;
- R⁶ = H, R^a = CN, R^b = C₆F₅ ;
- R⁶ = OCH₃, R^a = CN, R^b = C₆F₅ ;
- R⁶ = H, R^a = CO₂C₂H₅, R^b = CN ;
- 20 - R⁶ = OCH₃, R^a = CO₂C₂H₅, R^b = CN ;
- R⁶ = H, R^a = CN, R^b = CN ;
- R⁶ = OCH₃, R^a = CN, R^b = CN ;
- R⁶ = OCH₃, R^a = CN, R^b = H.

20

25

11. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :

30



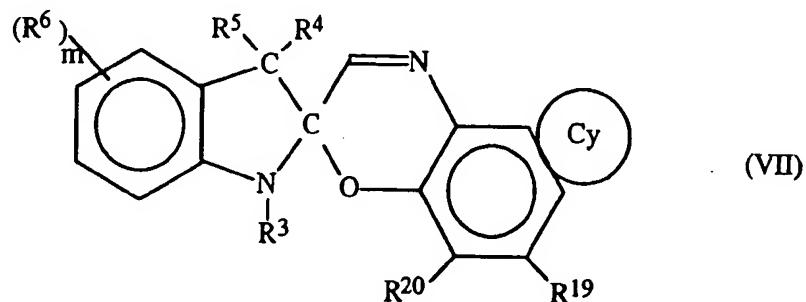
dans laquelle

- $R^6 = H$, $X = 0$, $n = 1$;
- $R^6 = H$, $X = C(COOC_2H_5)(CN)$, $n = 1$;
- $R^6 = H$, $X = 0$, $n = 0$;
- $R^6 = OCH_3$, $X = 0$, $n = 0$.

5

12. Composé nouveau, utile pour la synthèse des composés photochromiques selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il répond à la formule générale :

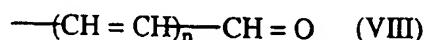
10



15

dans laquelle l'un des radicaux R^{19} ou R^{20} est un radical de formule :

20



25

où n est un entier de 0 à 3 inclus, celui restant des radicaux R^{19} ou R^{20} est un groupe tel que défini pour R^1 ou R^2 dans la revendication 2, à l'exception d'un groupe de formule (II), et R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , m et Cy sont tels que définis dans la revendication 2.

30

13. Composé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le groupe de formule (VIII) est en position 5'.

14. Composé selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que dans le radical de formule (VIII) n est égal à 0 ou 1.

15. Composé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que, celui des radicaux R^{19} ou R^{20} autre que le radical de formule (VIII), est un atome d'hydrogène ou un radical

alkyle en C₁-C₅ ;

- R³, R⁴ et R⁵ représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₅ ;

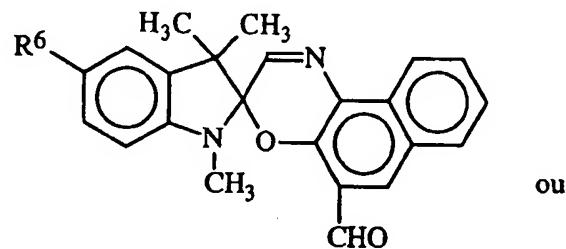
5 - R⁶ est un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₅ ou un radical alcoxy en C₁-C₅ ; et

- Cy est un cycle hydrocarboné aromatique choisi parmi le benzène, un hydroxybenzène, un alcoxybenzène ou un halogène benzène.

16. Composé selon la revendication 12, ayant pour formule :

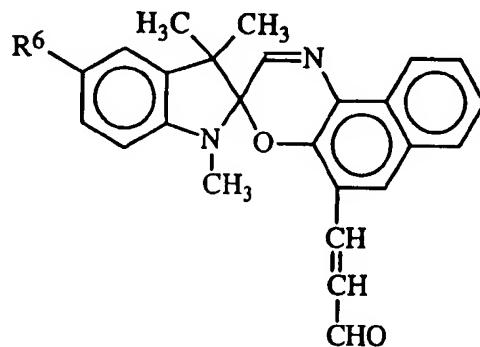
10

15



20

25



où R⁶ représente un atome d'hydrogène ou -OCH₃.

17. Composition pour l'application ou l'introduction dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un composé photochromique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans une quantité suffisante pour permettre au matériau polymère exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

30 35 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que la composition est sous forme liquide contenant sous forme

dissoute ou dispersée, les composés photochromiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans un milieu incluant éventuellement un solvant approprié.

19. Composition destinée à être appliquée sur ou introduite dans un matériau polymère organique transparent, caractérisée par le fait qu'elle est constituée par une solution incolore ou transparente à base de polymères, de copolymères ou de mélange de polymères transparents éventuellement dans un solvant organique approprié, contenant au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

20. Matériau solide transparent approprié pour réaliser des lentilles ophtalmiques, caractérisé par le fait qu'il comporte sur la surface et/ou à l'intérieur au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans des quantités suffisantes pour permettre au matériau exposé à une radiation ultraviolette de changer de couleur.

21. Matériau solide transparent selon la revendication 20, caractérisé par le fait qu'il contient 0,01 à 20% en poids de composés photochromiques.

22. Composition ou matériau solide transparent, selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, caractérisée par le fait que le composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, est utilisé conjointement avec d'autres composés photochromiques donnant lieu à des colorations différentes.

23. Vernis de transfert, caractérisé par le fait qu'il contient au moins un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 11.

24. Utilisation du composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, comme composé photochromique dans l'optique ophtalmique.

25. Lentille de contact, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un composé photochromique tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
nationalFA 541567
FR 9705544

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,A	WO 96 04590 A (ESSILOR) 15 février 1996 * revendications 3,10 *	1,10	C07D G03C
1			
		Date d'échévement de la recherche	Examinateur
		23 janvier 1998	Alfaro Faus, I
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-törts P : document introuvable			